Die spezifischen Wärmen c_p und c_v einiger Stoffe im festen, flüssigen und hyperkritischen Gebiet zwischen 80° und 320° abs.

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Frederick Hans Hauck
aus Lübeck

Referent: Prof. Dr. A. Eucken
Korreferent: Prof. Dr. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1927

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig 1928

Die spezifischen Wärmen c_p und c_v einiger Stoffe im festen, flüssigen und hyperkritischen Gebiet zwischen 80° und 320° abs.

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Frederick Hans Hauck
aus Lübeck

Referent: Prof. Dr. A. Eucken
Korreferent: Prof. Dr. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1927

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig 1928

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1. Die Arbeit bezweckt in erster Linie unsere zur Zeit noch recht lückenhaften Kenntnisse der spezifischen Wärme c_v der Flüssigkeiten, namentlich bei hohen Temperaturen, d. h. in der Nähe des kritischen Punktes zu vermehren. Nebenbei wurden bei einigen Flüssigkeiten, die für die Kälteindustrie von Interesse sind, die bisher vorliegenden Daten für die spezifische Wärme c_p bei konstantem Druck ergänzt. (Für c_p-Messungen oberhalb des kritischen Punktes war die von uns benutzte Apparatur nicht geeignet.)

2. Die Messapparatur unterscheidet sich nur wenig von der von EUCKEN[1]) benutzten; bei einer Reihe von Versuchen fand sogar das noch vorhandene Stahlgefäss EUCKENS Verwendung. Die Unterschiede der jetzigen Anordnung (vgl. Fig. 1) von der damaligen bestehen in folgendem:

a) Das äussere Glasgefäss ist durch einen Metallmantel C ersetzt, der sich zunächst nach oben in ein Metallrohr C' und dann erst, ausserhalb des Kältebades, in ein Glasrohr fortsetzt. Durch den Deckel dieses Metallgefässes ist die Zuleitungscapillare des Messgefässes A durchgeführt und bei D festgelötet.

b) Zwischen dem äusseren Mantel C und dem Versuchsgefäss A ist ein starkwandiger (sogenannter adiabatischer) Kupfermantel angebracht, dessen Temperatur (gegen den Versuchskörper) durch ein Thermoelement gemessen und mittels einer besonderen Heizwicklung beliebig einreguliert werden kann.

---

[1]) EUCKEN, Vrhdlg. Physikal. Ges. 18, 4. 1916.

c) Zur nachträglichen Bestimmung der Menge der jeweils benutzten Versuchssubstanz diente, ähnlich wie bei EUCKEN und KARWAT[1]), der mit einem Präzisionsthermometer versehene und einem Quecksilbermanometer verbundene Glasballon *E*.

Die elektrische Energiezufuhr geschah, ebenso wie bei EUCKEN, durch einen um den Versuchskörper gewickelten Konstantan-

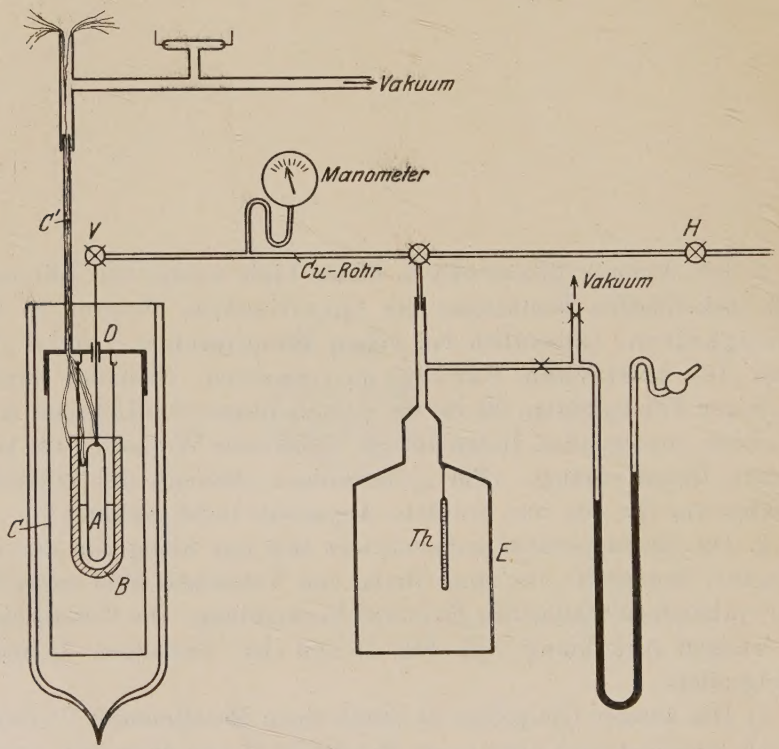

Fig. 1. Schema der benutzten Versuchsanordnung.

draht, dessen Widerstand (rund 100 Ohm) bei den verschiedenen Temperaturen innerhalb des ganzen in Frage kommenden Temperaturbereichs genau festgelegt war. Da der Konstantandraht seinen Widerstand bei der Heizung nicht merklich änderte, konnte die zugeführte Energiemenge nach der Formel i^2W berechnet werden; dabei wurde die Stromstärke i mittels einer empfindlichen Kompensationsschaltung (Potentialabfall um den Betrag der EMK eines Normalelements längs

[1]) EUCKEN und KARWAT, Z. physikal. Chem. **112**, 467. 1924.

eines vorgeschalteten Präzisionswiderstandes) nur auf bestimmte, sehr genau angebbare Werte einreguliert. Zur Temperaturmessung diente ein gleichfalls um die Versuchsbombe *A* gewickelter, in Lack eingebetteter Platindraht, da ein Arbeiten bei Wasserstofftemperaturen nicht beabsichtigt war und daher die Verwendung eines gegen Störungen immerhin etwas empfindlicheren Bleidrahtes vermieden werden konnte.

3. Das Einfüllen und die Reinigung der Gase, auf die es in erster Linie in denjenigen Fällen ankam, bei denen eine exakte Bestimmung der Schmelzwärme beabsichtigt war, geschah mit der auf Fig. 2 dargestellten Anordnung.

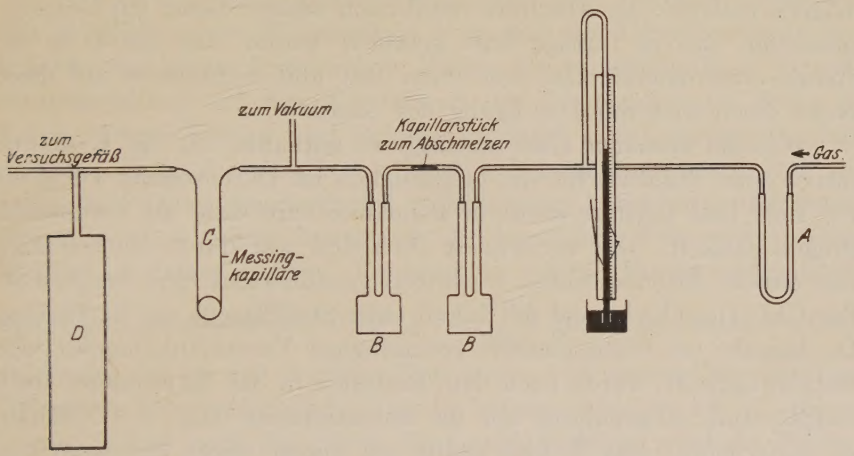

Fig. 2. Schematische Darstellung der Anordnung zum Einfüllen und zur Reinigung der Gase.

Dieselbe entspricht im Prinzip der von Stock[1]) ausgearbeiteten Methode zur Reinigung leicht flüchtiger Stoffe durch Destillation. In *A*, einem mit Eis-Kochsalzlösung gekühlten Rohr, wurde die Feuchtigkeit entfernt. *BB* stellen zwei Destillationsgefässe dar, in denen die Gase mehrmals umdestilliert wurden. Dabei wurden gleichzeitig während des Einfrierens der kondensierten Substanz die Restgase im Hochvakuum abgepumpt. Die Kohlensäure unterwarf ich danach einer Analyse. Der höchste Reinheitsgrad war 99·97 %. Eine ausreichende Reinheit der übrigen Substanzen liess sich durch die beim

[1]) Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 154. 1914. **50**, 989. 1917.

Tripelpunkt gültige Dampftension kontrollieren. Die letzte Destillation erfolgte, sobald sich diese Dampftension in guter Übereinstimmung mit den bekannten Literaturwerten (LANDOLT-BÖRNSTEIN) befand. Die Temperaturregelung zur Destillation erfolgte durch Absiedenlassen des Kältemittels und Vorkühlen des nächsten Aufnahmegefässes, bis die gewünschte Dampftension sich möglichst konstant einstellte. Nach diesem Prozess wurde die Substanz (gleichfalls durch Destillation) in das aus starkwandigem Stahlrohr hergestellte Vorratsgefäss D befördert, dessen Inhalt 80 cm^3 betrug. Dasselbe wurde mit der festen Substanz soweit gefüllt, dass der bei Zimmertemperatur entstehende Druck eine glatte Kondensation in das Versuchsgefäss A möglich machte. Als Abschlussventil nach aussen diente ein Messingspiralrohr, das in flüssige Luft getaucht wurde; das aus D in die Spirale einströmende Gas fror dann fest und verhinderte auf diese Weise einen weiteren Durchgang des Gases.

Was die einzelnen Gase anlangt, so entnahm ich die Kohlensäure einer Stahlflasche, die ursprünglich im Durchschnitt 1·5 % bis 2 % Luft und sonstige schwerer kondensierbare Gase als Verunreinigungen enthielt. Das verwendete Äthylen war durch Entbromung von reinem Äthylenbromid vermittels granuliertem Zink hergestellt. Für Chlormethyl stand der Inhalt einer Stahlflasche zur Verfügung. Da dasselbe bei Vorhandensein geringfügiger Verunreinigungen einige Metalle angreift, wurde nach dem Einfüllen in das Kalorimeter noch einmal stark abgepumpt, um die entstandenen Gase, z. B. Äthan, zu entfernen[1]). Das Äthan stellte ich zuerst durch Zersetzen von Zinkäthyl, später durch Zersetzen des Magnesiumbromäthyls mit H_2O her; Stickoxydul durch Erhitzen von Ammoniumnitrat. Bei der ersten Destillation des N_2O trat eine grünliche Färbung der kondensierten festen Substanz deutlich in Erscheinung, wie sie durch die infolge unvermeidlichen Überhitzens des Nitrats erzeugten höheren Stickoxyde hervorgerufen wird. Die Destillation musste hier etwa

---

[1]) Wie der relativ frühzeitige steile Anstieg der beobachteten Molwärme des Äthylens und namentlich des Chlormethyls unterhalb des Schmelzpunkts zeigt (vgl. Fig. 5 und 6), waren unsere Präparate in diesen Fällen noch nicht völlig rein; indessen dürfte hierdurch die spezifische Wärme in grösserer Entfernung vom Schmelzpunkt, namentlich im Flüssigkeitsgebiet nicht merklich entstellt sein, da bereits recht kleine Mengen von Verunreinigungen die scheinbare spezifische Wärme unterhalb des Schmelzpunkts stark heraufzusetzen pflegen (vgl. hierzu A. EUCKEN, im WIENschen Handbuch der Experimentalphysik. Bd. VIII. Kap. V).

drei- bis viermal erfolgen, bis die grünliche Farbe verschwand und eine genügende Reinheit erzielt war. Luft und Argon wurden mit dem Druck, der in den Stahlflaschen war, in das Zwischenvolumen der beiden Ventile V und H (Fig. 1) eingepresst, von wo die Einfüllung in das Versuchsgefäss A (unter Abkühlung des letzteren mit flüssiger Luft) stattfand. Bei Luft ging noch eine Entfernung von CO_2 und Feuchtigkeit voraus, das bei dem Durchströmen des Gases durch ein vorgeschaltetes Stahlrohr mit Ätzkali- und Phosphorpentoxydfüllung geschah. Das Argon konnte ohne vorherige Reinigung von der Stahlflasche aus eingelassen werden, da es nur 0·2 % Beimengungen enthielt.

4. Über die Messgenauigkeit lässt sich folgendes aussagen. Für die Eichung der Widerstände, besonders des Thermometerdrahts, kommt eine kleine Unsicherheit infolge der unvollständigen Temperatureinstellung auf den Absolutwert der Temperatur des Bades in Frage. Dieser Fehler wird indessen dadurch etwas verringert, dass man mit Hilfe des zwischen adiabaten Mantel und Calorimeter angebrachten Thermoelements den vollständigen Ausgleich prüfen kann. Der Widerstand selbst konnte bei der benutzten WHEATSTONEschen Brückenschaltung (unter Verwendung eines DIESSELHORSTschen Spiegelgalvanometers) auf 0·02‰ $\left(\simeq \frac{10}{200}\right)$ genau bestimmt werden; der Fehler der bei den einzelnen Versuchen zu messenden Temperaturdifferenzen (durchschnittlich 3° bis 4°) beträgt daher etwa 0·1 %. Hinzu kommt jedoch noch der durch die Gangkorrektion mögliche Fehler. Da die Gänge sehr regelmässig waren und die aus den unmittelbaren Ablesungen vor und nach der Heizung ermittelten Temperaturdifferenzen durch die Gangkorrektion nur um wenige Prozent geändert wurden, kann der hierdurch bedingte Fehler auf höchstens einige Promille veranschlagt werden. Indessen wird der Gesamtfehler des Endresultats dadurch erhöht, dass die Wärmekapazität der Füllung bei der Mehrzahl der c_p-Messungen etwa 1·8 bis 2 mal, bei den c_v-Messungen sogar 5 bis 8·5 mal kleiner als der des Leergefässes war. Insgesamt ergaben sich auf diese Weise zufällige Fehler der Wärmekapazität der Versuchssubstanz, die auf etwa 1 % bei den c_p-Messungen, auf etwa 2 % bis 3 % bei den c_v-Messungen einzuschätzen sind, falls man beliebige Einzelwerte des Leergefässes und des gefüllten Gefässes bei ein- und derselben Temperatur voneinander subtrahiert, doch konnte derselbe schliesslich wieder dadurch auf

etwa 0·5 % bzw. 1 % verringert werden, dass eine grössere Anzahl Messungen sowohl des leeren wie des gefüllten Gefässes graphisch zu je einer Kurve vereinigt wurden.

Zur Annahme des Vorhandenseins eines über 0·5 % hinausgehenden systematischen Fehlers liegt, wenigstens bei den c_p-Messungen, ebensowenig Anlass vor, wie bei den sonstigen Ausführungsformen der NERNST-EUCKENschen Methode zur Messung spezifischer Wärmen, deren Hauptvorteil ja gerade darin zu erblicken ist, dass sie leicht von systematischen Fehlern freizuhalten ist. In der Tat lässt die gute Übereinstimmung mit dem bereits vorliegenden Versuchsmaterial anderer Autoren über CO_2, Ar und CH_3Cl darauf schliessen, dass der meinen Messungen anhaftende systematische Fehler im allgemeinen nicht wesentlich grösser als 0·5 % ist. Eine Ausnahme hiervon bilden nur die c_v-Messungen bei relativ hohen Temperaturen, wo das Versuchsgefäss und der Thermoelementdraht infolge des sich ausbildenden sehr hohen Druckes ein wenig gedehnt wurde[1]).

5. Die Durchführung der einzelnen Versuchsreihen geschah im allgemeinen in der Weise, dass das Versuchsgefäss, dessen Inhalt 3·52 cm³ beträgt, bei tiefer Temperatur zu etwa 90 % mit dem Kondensat gefüllt wurde. Zur Messung gelangte daher zunächst die durchschnittliche spezifische Wärme eines zweiphasigen Systems c_{12}, für die (wegen der bei der Erwärmung eintretenden Verdampfung oder Kondensation) bekanntlich:

$$c_{12} = m_1 c_{s_1} + m_2 c_{s_2} + \frac{dm_1}{dT} l$$

gilt, wenn c_s die spezifische Wärme im Sättigungszustande, l die Verdampfungswärme bei der jeweiligen Temperatur bedeuten, und sich die Indices 1 und 2 auf den Dampf- bzw. Flüssigkeitszustand beziehen.

Aus c_{12}, dem Füllungsgrad, den Sättigungsvolumina der Flüssigkeit und des Dampfes, sowie der Verdampfungswärme und ihrer Temperaturabhängigkeit konnte nun zunächst c_{s_1} ermittelt werden[2]). In denjenigen Fällen, bei denen der Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Druck bekannt ist, liess sich fernerhin c_p (beim Sättigungsdruck) mittels einer bekannten thermodynamischen Formel be-

---

[1]) Näheres hierüber S. 15. [2]) Betreffs der zu dieser Berechnung zu verwendenden Formeln vgl. etwa Bd. VIII des Handbuchs der Experimentalphysik (herausgegeben von W. WIEN). Artikel EUCKEN. Kap. VII. — Beim Äthan fehlen die zur Durchführung der Umrechnung erforderlichen Daten zur Zeit noch, so dass hier die Kurve für c_s nur abgeschätzt werden konnte.

rechnen [1]). Indessen fallen die bei der Umrechnung auftretenden Korrektionsglieder nur bei den relativ hohen Dampfdrucken ins Gewicht; beträgt der Dampfdruck nur etwa 1 Atm., so kann man mit genügender Annäherung $c_{12} \simeq c_{s_1} \simeq c_p$ setzen.

Bei fortschreitender Erwärmung wurde nun, falls die Füllung des Gefässes von vornherein genügend gross war, schliesslich ein Punkt erreicht, bei dem die Gasphase völlig verschwand; da die Ausdehnung des Stahlgefässes recht klein im Vergleich zu dem der benutzten Substanzen in der Nähe des kritischen Punktes zu sein pflegt, gelangte man daher bei weiterer Temperatursteigerung unmittelbar zu der spezifischen Wärme c_v. Indessen schien es nicht ratsam, bei derartigen Versuchsreihen die Temperatur beliebig hoch zu steigern, da infolge der starken Druckzunahme ein Zersprengen oder zum mindesten ein Undichtwerden des Versuchsgefässes zu befürchten war. Solche Versuchsreihen wurden daher in der Weise durchgeführt, dass von Zeit zu Zeit kleine Substanzmengen, die jedesmal genau bestimmt wurden, aus dem Versuchsgefäss hinausgelassen wurden.

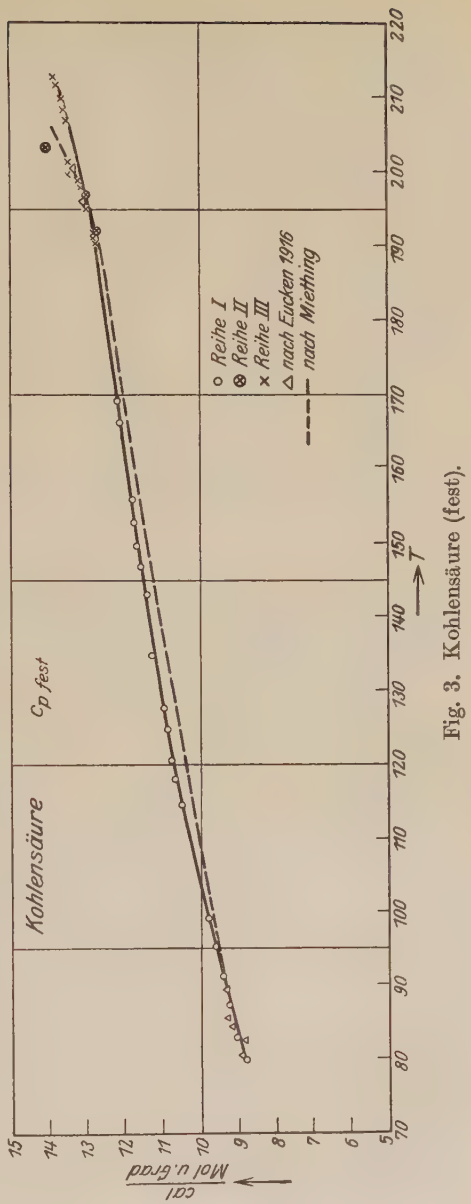

Fig. 3. Kohlensäure (fest).

[1]) Vgl. etwa Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik. 11. Aufl. Bd. III. 1. Hälfte. S. 499. 1926.

6. Um das Ergebnis der relativ grossen Anzahl von Einzelmessungen für die spezifische Wärme bequem überblicken zu können, sind dieselben auf der Fig. 3 bis 10 graphisch wiedergegeben worden. Eine Anzahl ausgeglichener Werte finden sich ferner in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

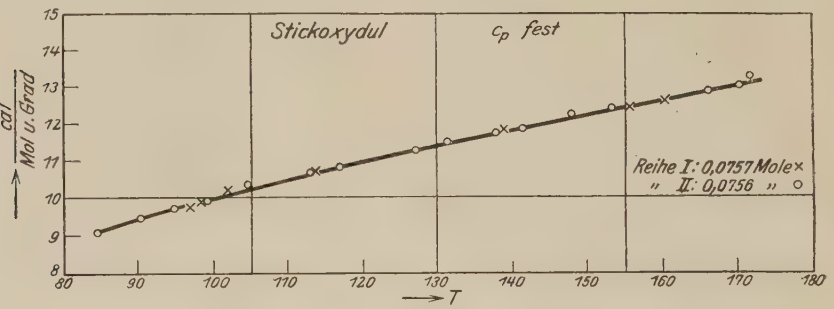

Fig. 4. Stickoxydul (fest).

Tabelle 1.

Ausgeglichene Werte der Molwärmen c_p (bzw. c_s) und c_v[1]).

T	Kohlensäure (fest und flüssig)		Argon (flüssig)		Äthan (flüssig)		Luft (flüssig)	
	c_p bzw. c_s	c_v	c_s	c_v	c_s	c_v	c_s	c_v
80	8·8	—	—	—	—	—	13·7	7·8
90	9·4	—	10·55	5·50	—	—	14·15	7·80
100	9·85	—	10·95	5·50	18·0	11·45	14·95	7·70
110	10·25	—	11·50	5·50	18·5	11·2	16·10	7·35
120	10·7	—	12·00	5·20	18·9	11·3	17·95	6·85
130	11·1	—	12·80	4·90	19·3	11·35	—	6·50
140	11·4	—	15·30	4·65	19·7	11·4	—	6·10
150	11·7	—	—	4·35	20·1	11·4	—	5·70
160	11·95	—	—	4·00	20·60	11·45	—	5·63
170	12·25	—	—	3·75	21·0	11·45	—	5·55
180	12·5	—	—	(3·60)	21·4	11·45	—	—
190	12·8	—	—	(3·50)	21·8	11·5	—	—
200	13·2	—	—	—	22·2	11·5	—	—
210	13·7	—	—	—	22·55	11·5	—	—
220	18·95	—	—	—	23·0	11·55	—	—
230	19·60	10·40	—	—	23·3	11·60	—	—
240	20·30	10·90	—	—	23·7	11·60	—	—
250	20·80	11·25	—	—	24·1	11·65	—	—
260	21·50	11·45	—	—	24·5	11·8	—	—
270	23·30	11·75	—	—	25·0	—	—	—
280	25·95	12·10	—	—	—	—	—	—
290	31·10	12·25	—	—	—	—	—	—
300	—	12·75	—	—	—	—	—	—
310	—	13·10	—	—	—	—	—	—
320	—	13·35	—	—	—	—	—	—

[1]) Für c_v sind die bei der höchsten Dichte gemessenen Werte angegeben.

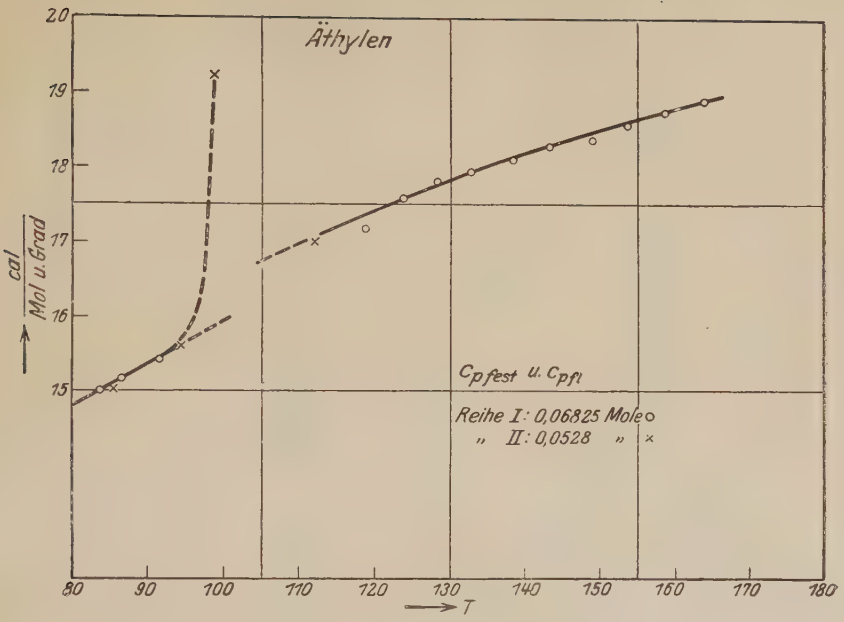

Fig. 5. Äthylen (fest und flüssig).

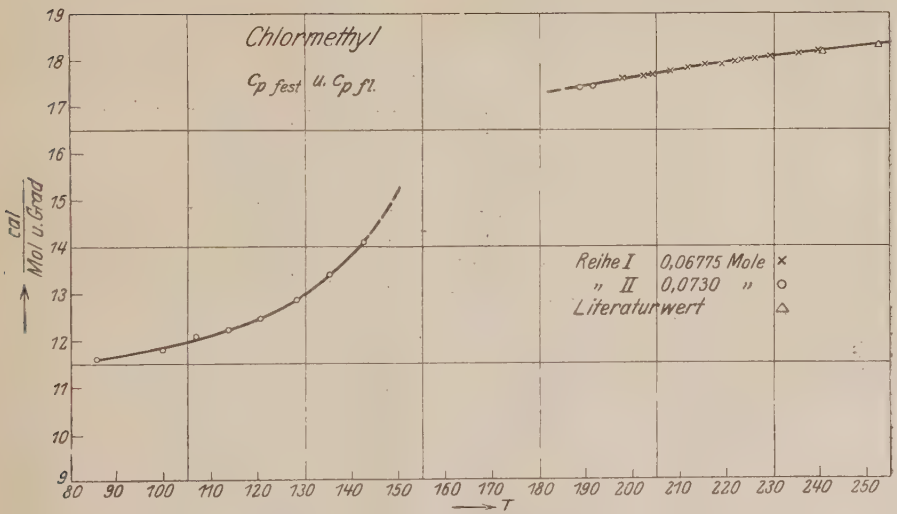

Fig. 6. Chlormethyl (fest und flüssig).

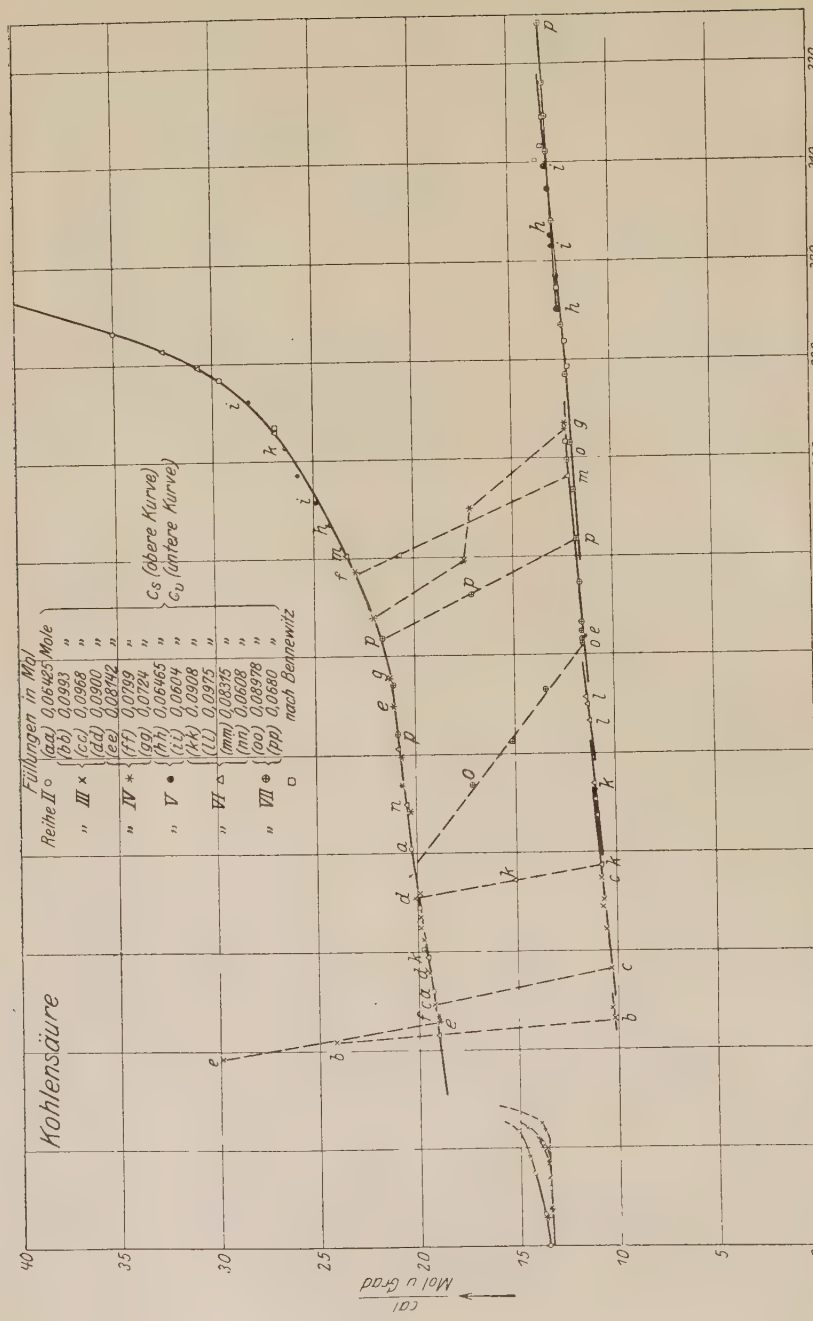

Fig. 7. Kohlensäure (flüssig und hyperkritisch).

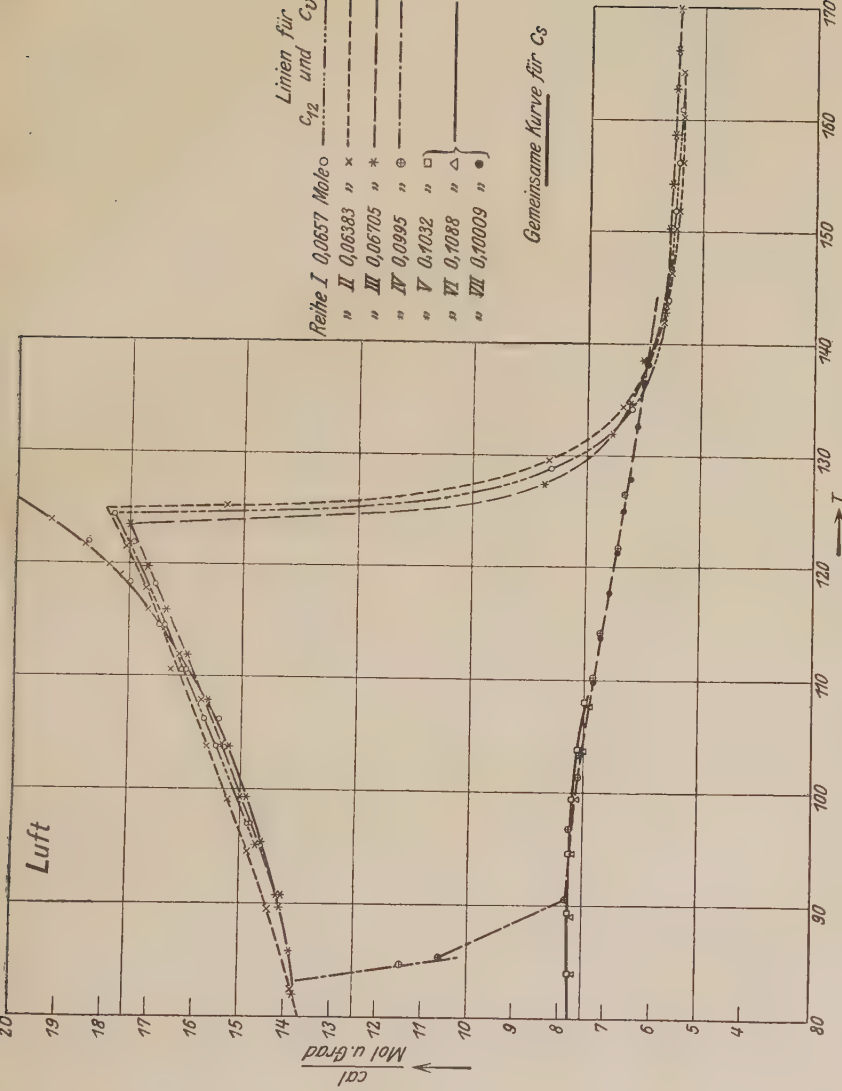

Fig. 8. Luft (flüssig und hyperkritisch.

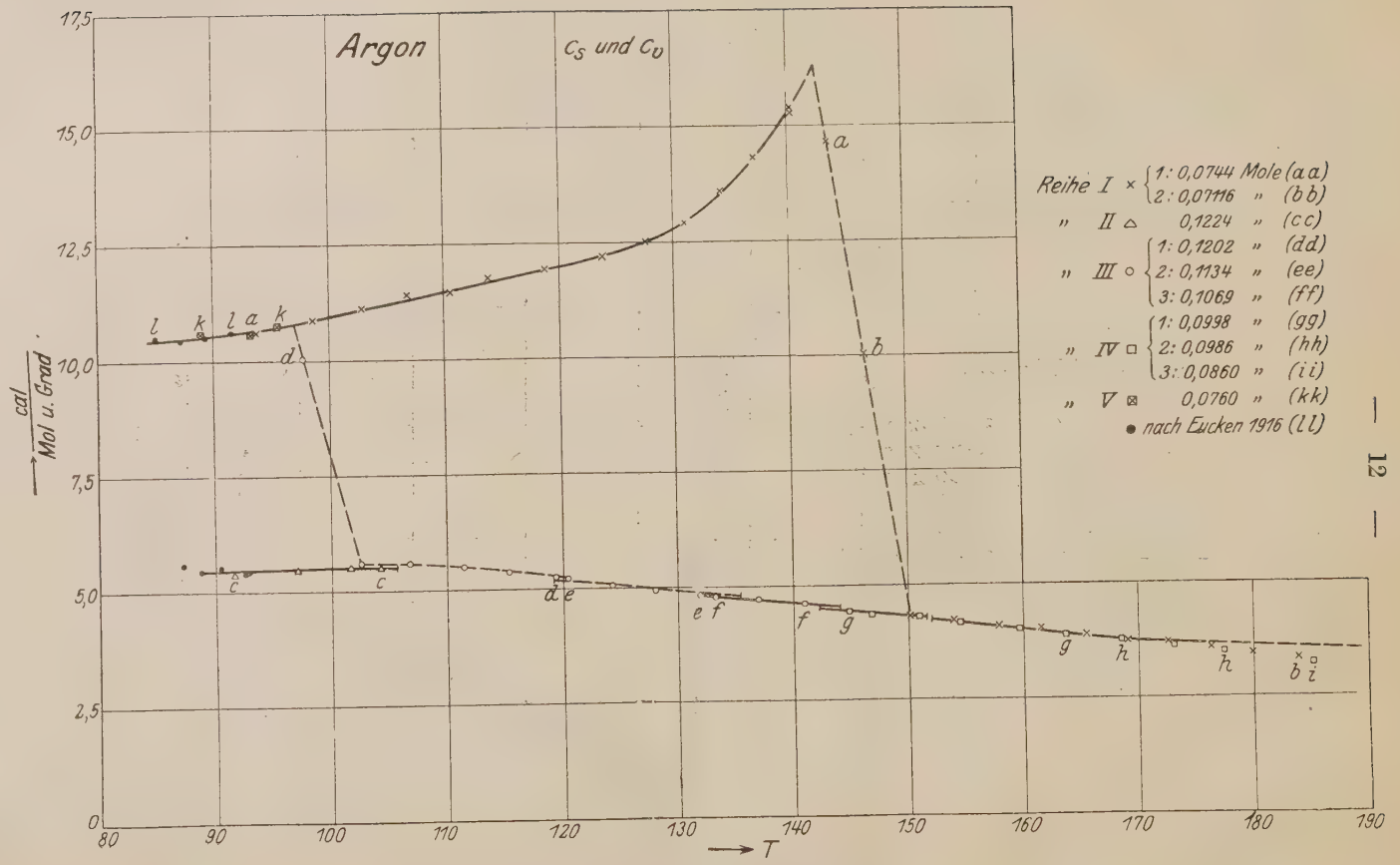

Fig. 9. Argon (flüssig und hyperkritisch).

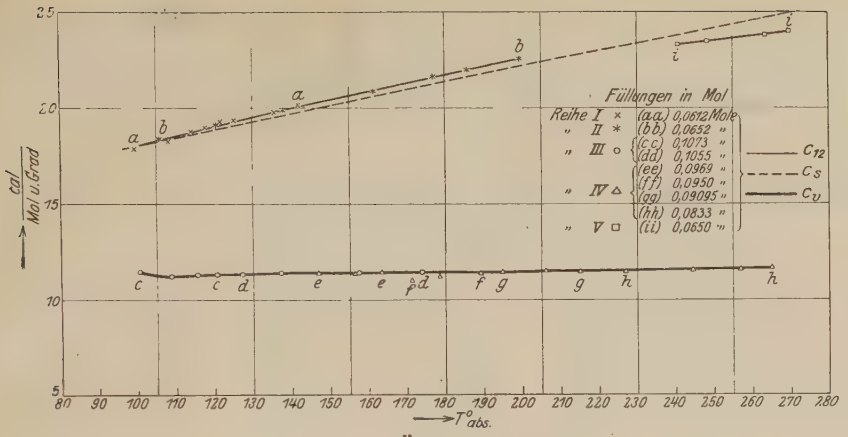

Fig. 10. Äthan (flüssig).

Tabelle 2. Ausgeglichene Werte der Molwärme c_p.

T	Chlormethyl c_p		Äthylen c_p		Stickoxydul (fest) c_p
80	—		14·80		—
90	11·65		15·35	fest	9·45
100	11·87		etwa 16·00		9·98
110	12·10		16·95		10·45
120	12·45	fest	17·40		10·95
130	13·00		17·80		11·35
140	13·85		18·17	flüssig	11·70
150	15·30		18·50		12·20
160	—		18·80		12·65
170	—		18·80		13·05
180	—		—		—
190	17·45		—		—
200	17·60		—		—
210	17·80	flüssig	—		—
220	17·95		—		—
230	18·05		—		—
240	18·17		—		—
250	—		—		—

In die Figuren sind überdies eine Anzahl älterer Messungen, soweit solche vorliegen [beim Ar[1]), CO_2[2]) und CH_3Cl[3])] aufgenommen. Dieselben stimmen im allgemeinen befriedigend mit den gefundenen überein.

Von Interesse ist insbesondere ein Vergleich der von uns erhaltenen Daten für c_v bei Luft im hyperkritischen Gebiet mit den von Hausen[4])

[1]) Eucken, loc. cit. [2]) Bennewitz und Splittgerber, Z. physikal. Chem. **124**, 49. 1926. [3]) D. N. Shorthose, Spez. Report Nr. 19 by the Engeneering Committee of the Food Investigation Board; referiert in der Z. Kälteindustrie **31**, 86. 1924. [4]) Z. techn. Phys. **7**, 444. 1926.

erhaltenen c_v-T-Kurven, die aus den von ihm ausgeführten Messungen des JOULE-THOMSON-Effekts hergeleitet wurden. Die unmittelbar miteinander zu vergleichenden, auf bestimmte Drucke umgerechneten Daten[1]), sind in nachfolgender Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. c_v der Luft nach den Ergebnissen dieser Arbeit und nach HAUSEN.

	Druck in Atm.	T	c_v nach vorliegenden Messungen	c_v (nach HAUSEN)
1. Reihe $v = 53{\cdot}7$ cm³/Mol	110	148·0	5·69	5·64
	120	152·0	5·63	5·59
	130	156·2	5·58	5·55
	140	160·4	5·55	5·52
	150	163·0	5·53	5·50
2. Reihe $v = 55{\cdot}3$ cm³/Mol	54	137·6	6·25	5·67
	110	151·6	5·56	5·58
	120	153·55	5·54	5·56
	130	159·0	5·51	5·53
	140	162·0	5·48	5·52
	150	164·5	5·46	5·51
3. Reihe $v = 52{\cdot}65$ cm³/Mol	60	137·6	6·25	5·70
	110	147·0	5·78	5·65
	120	151·0	5·66	5·58
	140	159·5	5·62	5·55
	160	164·6	5·59	5·53

Die Übereinstimmung ist bei den höheren Temperaturen als recht befriedigend zu bezeichnen, so dass hier die Ergebnisse HAUSENS trotz der indirekten Art ihrer Ermittelung als recht brauchbar zu bezeichnen sind. Bei den tieferen Temperaturen liegen freilich die Zahlen HAUSENS merklich zu niedrig, was übrigens bereits von ihm selbst vermutet wurde.

Bei Kohlensäure ist eine gewisse Prüfung der direkt gemessenen Daten für c_v möglich, da hier Angaben für den Ausdehnungskoeffizienten und die Kompressibilität vorliegen[2]), so dass die Differenzen $c_p - c_v$ bzw. der Ausdruck $\frac{c_p}{c_v} - 1$ thermodynamisch berechnet werden kann. Da sich die benutzten Ausdehnungskoeffizienten und Kompressibilitäten auf die Nachbarschaft des Sättigungsdrucks beziehen, wurden zum Vergleich diejenigen direkt gemessenen c_v-Werte heran-

[1]) Die Kurven HAUSENS stellen Isobaren dar, beziehen sich also auf bestimmte Drucke, während bei obigen Versuchen das Volumen von vornherein gegeben war.
[2]) C. F. JENKIN, Proc. Royal Soc., London A 98, 170. 1921.

gezogen, bei denen erst dicht unterhalb der Versuchstemperatur die Gasphase völlig verschwunden war.

Man gelangt auf diese Weise zu folgender Gegenüberstellung:

Tabelle 4. c_p und c_v bei Kohlensäure.

T	c_p beob.[1]	c_v beob.	$\frac{c_p}{c_v} - 1$ beob.	$\frac{c_p}{c_v} - 1$ ber.
223·2	19·00	10·30	0·844	—
243·2	20·35	11·00	0·850	0·859
253·2	21·16	11·38	0·861	0·862
258·2	21·39	11·47	0·868	0·873
263·2	21·90	11·65	0·880	0·895
273·2	24·05	11·97	1·017	1·020
283·2	27·18	12·38	1·196	1·220
293·2	33·10	12·70	1·606	1·596

Man wird hiernach die von mir für CO_2 erhaltenen c_v-Werte zunächst in dem von der Tabelle umfassten Temperaturgebiet wohl als ziemlich zuverlässig ansehen dürfen. Doch liegt offenbar keinerlei Anlass vor, die bei höheren Temperaturen (in der Nähe des kritischen Punktes) anders zu beurteilen. Auf diese Weise darf der von vornherein (vom theoretischen Standpunkt) zu schwersten Bedenken Anlass gebende Befund von Bennewitz und Splittgerber, nach dem c_v sowohl bei flüssiger wie bei gasförmiger Kohlensäure nahe beim kritischen Punkt negative Werte annimmt, zunächst hinsichtlich der Flüssigkeit als experimentell widerlegt angesehen werden[2]). Tatsächlich zeigt c_v nicht nur bei Kohlensäure, sondern auch bei sämtlichen übrigen untersuchten Stoffen in der Nähe des kritischen Punktes (im Gegensatz zu c_p) keinerlei Abnormität.

Auffallend ist bei Argon die starke Abnahme von c_v mit steigender Temperatur, die dazu führt, dass bereits 30° bis 40° oberhalb des kritischen Punktes der für den verdünnten Gaszustand gültige Wert $\frac{3}{2} R$ scheinbar sehr nahe erreicht wird. Es ist indessen anzunehmen, dass die unmittelbar gemessenen Werte in diesem Gebiete nicht zutreffend sind, da bei ihrer Ermittlung bereits so hohe Drucke (etwa 400 Atm.)

[1]) Angegeben sind streng genommen die erhaltenen c_s-Werte, doch ist der Unterschied zwischen c_s und c_p in dem angegebenen Temperaturgebiet noch zu vernachlässigen.

[2]) Dagegen ist merkwürdigerweise die Übereinstimmung der von mir gemessenen c_v-Werte mit den Angaben von Bennewitz und Splittgerber in einiger Entfernung vom kritischen Punkt, wie Fig. 7 zeigt, recht befriedigend.

Tabelle 4. Schmelzwärmen (pro Mol).

Substanz	Schmelztemperatur[1]) (abs.)	Schmelzwärme		
		Einzelwerte	Mittelwerte	Literaturwerte
Argon	83·55 (83·6)	266·15 264·3	265·2	267·9 (EUCKEN, loc. cit.)
Kohlendioxyd	215·6	1895·0 1905·1 1901·0	1900·3	1925 (KUENEN und ROBSON, Philos. Mag. **3**, 622. 1902). 1990 (MAASS und BARNES, Proc. Royal Soc. (A) **111**, 231. 1926.
Äthylen	103·6 (108·6)	697·0 701·0	699·0	—

in dem Versuchsgefäss herrschten, dass dasselbe ein wenig gedehnt wurde, wodurch sich (infolge der gleichzeitigen Dehnung des Widerstandsdrahts) eine zu hohe scheinbare Messtemperatur des gefüllten Gefässes (gegenüber dem leeren) und gleichzeitig auch zu hohe Werte für die Erwärmung ΔT beim Einzelversuch ergaben. Da bei diesen Versuchen die Wärmekapazität des gefüllten Gefässes nur um 10 % bis 15 % grösser war als die des Leergefässes, ist es wahrscheinlich, dass c_v merklich zu klein ausgefallen ist, selbst wenn der geschilderte Effekt der Dehnung an sich relativ geringfügig war. Auf diese Weise erklärt es sich auch, dass bei den höchsten Temperaturen keine Abhängigkeit (Zunahme) von c_v mit der Dichte erkennbar ist. Indessen darf man annehmen, dass die vorliegenden Ergebnisse bei tiefen Temperaturen (bis etwa 20° oberhalb des kritischen Punktes), wo die Drucke nicht wesentlich mehr als 100 Atm. betrugen, durch diesen Fehler (ebenso wie bei Luft) nicht merklich entstellt sind[2]).

7. Schliesslich sei noch das Ergebnis der Bestimmung der Schmelzwärmen einiger Substanzen mitgeteilt, deren Durchführung in der üblichen Weise geschah (siehe Tabelle 4).

[1]) Eingeklammert sind die zur Zeit vorliegenden (besten) Literaturwerte angegeben.

[2]) Angaben von K. ONNES und CROMMELIN (Comm. Leiden Nr. 131c) über die Volumen- bzw. Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Wärme c_v des Argons, die aus Messungen thermischer Zustandsgrössen hergeleitet wurden, lassen sich leider nicht zu einem unmittelbaren Vergleich mit obigen Messungen heranzuziehen, da sie

Zusammenfassung.

1. Es wurden an der Apparatur, die früher von A. Eucken zur Bestimmung der spezifischen Wärme kondensierter Gase benutzt wurde, einige Änderungen angebracht.

2. Die spezifische Wärme im Sättigungszustande (bzw. bei konstantem Druck) wurde bestimmt bei Kohlensäure (fest und flüssig), Stickoxydul (fest), Äthylen (fest und flüssig), Chlormethyl (fest und flüssig), Äthan (flüssig), Luft (flüssig) und Argon (flüssig).

3. Die spezifische Wärme c_v wurde bestimmt bei Äthan, Luft, Argon, Kohlensäure (bei letzteren drei Substanzen bis ins hyperkritische Gebiet hinein); sie nimmt mit steigender Temperatur bei Äthan nur wenig, bei Kohlensäure etwas stärker zu; bei Luft und Argon wurde eine recht erhebliche Abnahme nachgewiesen, die bereits in einiger Entfernung unterhalb des kritischen Punktes (also im eigentlichen Flüssigkeitsgebiet) einsetzt.

Es ist mir eine angenehme Pficht, zum Schluss Herrn Prof. Eucken nochmals für sein reges Interesse und seine wertvolle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

---

sich nicht bis zu denjenigen Dichten erstrecken, bei denen die Messungen ausgeführt wurden. Würde man die von diesen Autoren für geringe Dichten berechnete Konzentrationsabhängigkeit auf hohe Dichten extrapolieren, so würden sich erheblich höhere c_v-Werte ergeben als sie hier gefunden wurden. Dies würde aber gleichzeitig besagen, dass die Konzentrationsabhängigkeit von c_v bei Argon ceteris paribus erheblich grösser sein müsste als bei Luft, was von vornherein wohl wenig wahrscheinlich ist. Beispielsweise ergibt sich für die reduzierte Temperatur $\frac{T}{T_k} = 1{\cdot}132$ und das reduzierte Volumen 1 ($v = v_k$) nach meinen Messungen bei Luft (in Übereinstimmung mit Hausen) eine Zunahme der Molwärme c_v um $\Delta c_v = 0{\cdot}42$ cal, bei Argon um $\Delta c_v = 0{\cdot}49$ cal (gegenüber dem Grenzzustand bei grosser Verdünnung), während nach K. Onnes und Crommelin (bei linearer Extrapolation) in letzterem Falle $\Delta c_v = 1{\cdot}48$ cal betragen würde.

Breslau, Physik.-Chem. Institut d. Techn. Hochschule.
Februar 1928.

Lebenslauf.

Am 7. November 1898 wurde ich, Frederick Hans Hauck, als Sohn des Geh. Reg.-Rat Dr. Max Hauck, zu Lübeck geboren. 1905 bis 1907 besuchte ich das Gymnasium zu Lüneburg, nach Versetzung meines Vaters von 1907 bis 1908 das Friedrichsgymnasium und von 1908 bis 1914 das Reformgymnasium zum Heiligen Geist zu Breslau. 1914 bis 1916 befand ich mich in der Hauptkadettenanstalt zu Lichterfelde, von welcher ich Anfang 1917 ins Feld rückte und dort zum Leutnant befördert wurde. Nach Rückkehr leistete ich noch weiterhin Heeresdienst beim Grenzschutz in Schlesien. Die Verhältnisse zwangen mich, meinen Beruf als Offizier aufzugeben. Nach Absolvierung des Reifezeugnisses für Kriegsteilnehmer ließ ich mich Januar 1921 an der Universität zu Breslau für die Fakultät Philosophie, im Sommersemester 1921 an der hiesigen Technischen Hochschule für die Fakultät für Stoffwirtschaft immatrikulieren. Im Sommersemester 1925 bestand ich das Diplom-Hauptexamen und war von da an bis zur Zeit im Physikalisch-chemischen Institut mit der Anfertigung dieser Arbeit beschäftigt.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.